

Process for the production of reactive gases enriched in hydrogen and in carbon monoxide in an electrical post-arc

Patent Number: FR2593493
Publication date: 1987-07-31
Inventor(s): JORGENSEN PIERRE;; CHAPELLE JOSEPH;; CZERNICHOWSKI ALBIN
Applicant(s): BRITISH PETROLEUM CO (FR)
Requested Patent: ☐ FR2593493
Application Number: FR19860001174 19860128
Priority Number(s): FR19860001174 19860128
IPC Classification:
EC Classification: B01J12/00B, C01B3/24, C01B3/34G
Equivalents:

Abstract

Process for the production of reactive gases enriched in hydrogen and in carbon monoxide, at a temperature and pressure favourable for later reactions, from natural gases or light hydrocarbons, avoiding or minimising the troublesome production of carbon in the form of soot or coke, the reactions being carried out using controlled electrical discharges in an electrical post-arc seeded by a primary arc. This process has great flexibility and excludes the dangers of explosion.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

T 2/19/1

2/19/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007261794

WPI Acc No: 1987-258801/198737

XRAM Acc No: C87-109538

Prodn. of gas rich in hydrogen and carbon monoxide from natural gas - or light hydrocarbon(s) by feeding into the post arc gases e.g. from a plasma torch, with addn. of e.g. oxygen for soot control

Patent Assignee: BP SOC FR PETROLES (BRPE)

Inventor: CHAPELLE J; CZERNICHOW A; JORGENSEN P

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No. | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| FR 2593493 | A | 19870731 | FR 861174 | A | 19860128 | 198737 B |

Priority Applications (No Type Date): FR 861174 A 19860128

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan Pg | Main IPC | Filing Notes |
|------------|------|--------|----------|--------------|
| FR 2593493 | A | 30 | | |

Abstract (Basic): FR 2593493 A

Prodn. of reactive gas rich in H₂ and CO, at temps. and pressures suitable for subsequent reactions, from natural gases or light hydrocarbons, while avoiding or minimising interference by soot or coke formation. The chemical reactions are carried out without danger of explosion in an ionised region of an electric post-arc (i.e. a zone contg. gas which has passed through an arc or plasma). Pref. the energy necessary for the reactions is supplied by controlled electric discharges in the post arc, which is seeded by a primary arc. ADVANTAGE - The conductivity of the gas issuing from an arc or plasma can be exploited for the controlled injection of electrical energy and hence controlled oxidn. A part of the CH₄ may be converted to CO and H₂ by injection of O₂ into the electric post-arc. The carbon formed as a result of high-power discharge may be converted to CO by injecting CO₂ into the controlled discharge.

Title Terms: PRODUCE; GAS; RICH; HYDROGEN; CARBON; MONO; OXIDE; NATURAL; GAS; LIGHT; HYDROCARBON; FEED; POST; ARC; GAS; PLASMA; TORCH; ADD; OXYGEN; SOOT; CONTROL

Derwent Class: E36; H04

International Patent Class (Additional): C01B-003/24

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): E31-A01; H04-E04

Chemical Fragment Codes (M3):

01 C106 C108 C550 C730 C800 C801 C802 C803 C805 C807 M411 M720 M903 M904 M910 N120 N411 R013 R01423-P

02 C101 C550 C810 M411 M720 M903 M904 M910 N120 N411 R013 R01532-P

Derwent Registry Numbers: 0323-S; 1423-P; 1532-P; 1779-S

Specific Compound Numbers: R01423-P; R01532-P

?

4/11/2003

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 593 493

②1 N° d'enregistrement national :

86 01174

⑤1 Int Cl⁴ : C 01 B 3/24, 3/32.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 28 janvier 1986.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 31 du 31 juillet 1987.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *Société anonyme dite : SOCIÉTÉ FRAN-
ÇAISE DES PÉTROLES BP.* — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Pierre Jorgensen, Joseph Chapelle et Al-
bin Czernichowski.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Bureau D. A. Casalonga, office Josse et
Petit.

⑤4 Procédé de production de gaz réactifs riches en hydrogène et en oxyde de carbone dans un post-arc électrique.

⑤7 Procédé de production de gaz réactifs riches en hydro-
gène et en oxyde de carbone, à des température et pression
favorables pour des réactions ultérieures, à partir de gaz
naturels ou d'hydrocarbures légers, en évitant ou en minimisant
la production gênante de carbone sous forme de suies ou de
coke, les réactions étant mises en œuvre au moyen de dé-
charges électriques contrôlées, dans un post-arc électrique
ensemencé par un arc primaire.

Ce procédé est d'une grande souplesse et exclut les dan-
gers d'explosion.

FR 2 593 493 - A1

Procédé de production de gaz réactifs riches en hydrogène et en oxyde de carbone dans un post-arc électrique.

La présente invention a pour objet de produire des gaz réactifs
5 contenant H₂, CO, C₂H₂, C₂H₄ à des températures et pressions favorables pour les réactions ultérieures en évitant toute production gênante de suie ou de coke, à partir d'hydrocarbures légers type gaz naturel, CH₄ ou C₂+, par décharge contrôlée dans un milieu ionisé d'un post-arc électrique. Elle permet de traiter des mélanges de gaz
10 en toute proportion stoechiométrique sans production de suie en particulier.

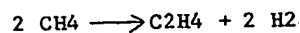
On entend par C₂+ les hydrocarbures légers ayant de 2 à 4 atomes de carbone.

Il est bien connu que l'hydrogène est très favorable à la conversion d'hydrocarbures lourds en hydrocarbures plus légers. Les hydrocraqueurs opèrent sous 150 bars à 450°C et sont alimentés en hydrogène généralement produits par reformage à la vapeur (steam reforming), à partir de CH₄ opérant à 850°C sous 30 bars avec un large excès de vapeur d'eau, en présence de catalyseurs très sensibles au soufre, ce
20 qui nécessite des gaz de départ très bien épurés.

La production d'hydrogène est le point de départ capital de ce procédé.

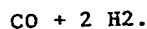
Le procédé CANMET d'hydrocraquage décrit dans "Oil and Gas", 26 Mars 1984, est un procédé qui produit de l'hydrogène par la vapeur d'eau et la combustion in situ à l'oxygène du coke résultant de
25 l'hydrocraquage, mais ce procédé rejette de grandes quantités de fuel-gaz combustible et n'utilise pas tous les gaz produits.

Le procédé décrit dans le brevet français 2.542.004 et la demande de brevet européen 1.120.625 a pour objet la conversion assistée à l'électricité d'hydrocarbures lourds par traitement de gaz réactifs C₂H₂ et C₂H₄, riches en hydrogène, produits dans un arc électrique et délivrés à 1200°C environ selon les réactions :



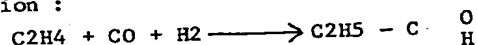
Les divers procédés montrent tout l'intérêt et la difficulté de produire un gaz riche en hydrogène.

Il est bien connu que l'on peut produire des hydrocarbures par le procédé Fischer Tropsch à partir du mélange de gaz :



5

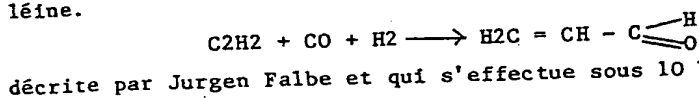
Il est également connu que l'on produit des aldéhydes plus lourds que les composants de départ à partir du mélange $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}$ selon la réaction :



10 à 180-200°C sous 30 bars et avec des catalyseurs convenables. Ces procédés sont décrits dans le livre de Jurgen Falbe "Carbon Monoxide Organic Synthesis" édition SPRINGER, Berlin, Heidelberg, New York (1970).

On connaît également la réaction ci-après donnant de l'acro-

15



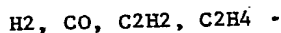
lène.

décrite par Jurgen Falbe et qui s'effectue sous 10 bars, à 150°C.

Il est bien connu que l'on peut produire du benzène selon la réaction de base : $3 \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6$ sous 30 bars à 450°C sur cata-

20 lyseur HSZM5 comme décrit dans le brevet britannique 2.083.493.

Ces exemples montrent qu'il y a une forte demande pour la production d'un mélange de gaz du type :



Il est également intéressant, pour faciliter son utilisation, 25 que ce mélange gazeux se présente sous une pression d'environ 30 bars et à une température comprise entre 500 et 1000°C.

Selon les utilisations prévues, il sera intéressant de produire :

- des gaz riches en hydrogène ;
- des mélanges $\text{CO} + 2 \text{H}_2$;
- des mélanges $\text{CO}, \text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_2$ ou C_2H_4 .

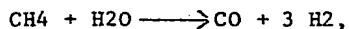
30

La présente invention a pour objet la fabrication de ces mélanges de gaz par décharges contrôlées dans un arc ou post-arc électrique par oxydation ménagée, en évitant les inconvénients des procédés

35 existants.

En effet, si l'on sait produire selon des procédés connus ces mélanges de gaz, la maîtrise conjointe des compositions et températures est délicate, voire impossible.

Rappelons que le procédé de reformage à la vapeur (steam reforming) produit l'hydrogène selon la réaction type :



mais pour éviter la cokéfaction des catalyseurs, il faut un large excès de vapeur d'eau, ce qui présente des inconvénients.

En fait, la composition à la sortie du four de reformage à la vapeur est typiquement :

$$(\text{H}_2 = 0,3854$$

$$(\text{CO} = 0,0580$$

$$(\text{CO}_2 = 0,0676$$

$$(\text{CH}_4 = 0,0126$$

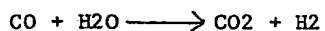
$$(\text{H}_2\text{O} = 0,4764$$

soit les proportions $\text{CO} = 1$ $\text{CO}_2 = 1$

$$\text{H}_2 = 6,1 \quad \text{H}_2\text{O} = 7,6$$

et l'on a approximativement 1 mole ($\text{CO} + \text{CO}_2$) pour 3 H_2 , ce qui correspond bien à la réaction typique de base, mais avec environ autant de vapeur d'eau que d'hydrogène, ce qui est gênant.

En effet, la température que peuvent supporter les tubes du four empêche de diminuer la teneur en CO_2 résultant de la réaction à température faible :



L'acétylène a également été préparé par oxydation ménagée de CH_4 ou d'essence légère dans des brûleurs spéciaux mis au point par BASF et HOECHST. Ces procédés sont décrits en détail dans "Procédés auto-thermiques de production d'acétylène" - Revue IFP XIX, n° 6, p. 754.

Dans les conditions pratiques de fonctionnement, on a les proportions :

$$\text{CO} = 1 \quad \text{H}_2 = 2$$

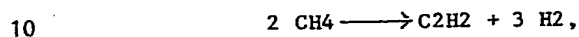
$$\text{CO}_2 = 0,1 \quad \text{C}_2\text{H}_2 = 0,3.$$

Toutefois, on utilise une quantité très importante de H_2O pour la trempe (quench).

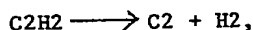
La quantité d'oxygène à introduire est imposée par la chaleur à dégager pour échauffer les gaz (chaleur sensible) et fournir l'enthalpie de réaction; ce n'est pas un paramètre libre, car en moyenne il faut 5 kg d'O₂ par kg de C₂H₂ produite à partir de CH₄.

5 On observe qu'il faut accepter une très forte proportion de CO et H₂ si on veut obtenir de l'acétylène.

La production d'acétylène et d'hydrogène peut également être assurée dans un arc électrique à partir de CH₄ à raison de 8 à 10 Kwh par kg de CH₄ transformé ou C₂H₂ produit, selon la réaction :

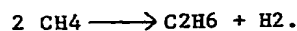


mais on a toujours une réaction parasite :



qui produit 6 à 10% de suie du poids du CH₄ introduit ou transformé et qu'il faut éliminer ensuite.

15 R. Miquel et M. Chirol (voir SOC. CHIM. 5^e série, 1982) ont montré que l'on pouvait réaliser par décharges contrôlées, dans un ozoniseur, la production d'hydrogène à partir de CH₄ selon la réaction :



20 Cependant, la production exprimée en kg transformé/seconde dans le réacteur est faible d'une part, et d'autre part le coût énergétique est très élevé. Pour ces raisons, ce procédé ne peut être appliqué utilement.

25 Selon l'état de l'art, les procédés connus ne permettent pas de maîtriser simultanément les divers paramètres :

- composition ;
- température ;
- pression.

30 L'emploi de décharges contrôlées introduit un paramètre supplémentaire constitué par l'énergie dégagée, de manière contrôlée, dans le milieu réactionnel, qui joint à la stoechiométrie des produits réactifs injectés, permet de mieux approcher la composition finale, en particulier grâce au choix de la pression et de la température de sortie dépendant de l'énergie électrique injectée.

Le milieu réactionnel est situé dans un post-arc de torche à plasma. Jusqu'à présent, on n'utilisait les torches à plasma que pour déclencher des réactions à haute température dans le jet des gaz sortant de la torche ou encore pour réaliser des réactions dans l'arc
5 lui-même.

L'originalité de la présente invention est d'utiliser les propriétés particulières conductrices de l'électricité du post-arc pour injecter l'énergie électrique.

Il est bien connu que certaines réactions d'oxydation exothermique permettent d'ioniser les gaz. Ceci est utilisé en aviation pour détecter la post-combustion des réacteurs d'avions en mesurant la conductivité électrique des gaz.
10

Ces phénomènes d'ionisation ont été reportés par M. Jean Debiesse et ses collaborateurs du CEA - CR Acad. Sc. Paris t.262, 23 Mai 1966, p. 1374-6, qui montrent qu'une flamme de gaz naturel peut redresser
15 un courant électrique.

Cette ionisation combustion est mise à profit pour réaliser des électrobrûleurs. Ces électrobrûleurs permettent de superposer dans une flamme une énergie électrique et une énergie chimique. Cependant,
20 l'énergie électrique peut au plus égaler l'énergie chimique libérée par la combustion.

On voit donc qu'on ne dispose pas actuellement de moyens connus pour transférer de l'énergie électrique dans un milieu réactionnel endothermique ou de contrôler finement l'énergie injectée.

La présente invention permet de transférer l'énergie dans un milieu convenable ionisé, produit de préférence préalablement par une torche primaire à plasma, quelle que soit la nature du milieu réactionnel, que les réactions soient endo- ou exothermiques, et dans le cas où elles sont exothermiques, de n'injecter l'énergie nécessaire que
25 pour atteindre un bilan enthalpique défini correspondant à une température des particules neutres telle que l'ionisation de combustion serait elle-même négligeable ou difficile et conduirait à des instabilités, ou encore que la combustion elle-même serait impossible, par exemple avec défaut d'oxygène très poussé.
30

L'invention a pour objet un procédé de production de gaz réactifs riches en hydrogène et en oxyde de carbone à des températures et pressions favorables pour des réactions ultérieures, à partir de gaz naturels ou d'hydrocarbures légers, en évitant ou en minimisant la production gênante de carbone sous forme de suie ou de coke, caractérisé par le fait que l'énergie nécessaire aux réactions chimiques mises en oeuvre est fournie par des décharges électriques contrôlées dans un post-arc électrique ensemencé par un arc primaire.

L'invention a également pour objet un procédé de production de gaz réactifs riches en hydrogène et en oxyde de carbone et pouvant également renfermer de l'acétylène et de l'éthylène, à des températures et pressions favorables pour les réactions ultérieures, à partir de gaz naturels ou d'hydrocarbures légers, en évitant ou en minimisant la production gênante de carbone sous forme de suie ou de coke, caractérisé par le fait que les réactions chimiques sont mises en oeuvre, sans danger d'explosion, dans le milieu ionisé d'un post-arc électrique.

L'invention a également pour objet un procédé de production de gaz réactifs riches en hydrogène et en oxyde de carbone et pouvant contenir des hydrocarbures légers gazeux, à partir de gaz naturels ou d'hydrocarbures légers, en réduisant ou en supprimant la production gênante de carbone sous forme de suie ou de coke, caractérisé par le fait que l'énergie nécessaire pour la mise en oeuvre de ces réactions est en partie d'origine électrique et en partie d'origine chimique.

Le procédé selon l'invention permet d'utiliser comme matière de départ du CH_4 et de le transformer en majeure partie en CO et H_2 par injection d'oxygène ou de CO_2 dans le post-arc électrique.

Lorsqu'on injecte du CO_2 , la proportion de CO_2 par rapport au CH_4 de départ détermine également le pourcentage de carbone oxydé en CO , les proportions relatives de C_2^+ et de H_2 variant relativement peu pour une énergie spécifique d'entrée relativement élevée.

La quantité de CO augmente pratiquement linéairement avec la quantité de CO_2 injectée.

D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lecture de la description et des exemples.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des dessins annexés.

La figure 1 indique le schéma de principe simplifié d'une torche à plasma dont la partie arrière représente le post-plasma ou le post-arc électrique.

5 La torche à plasma se compose essentiellement d'une cathode (1) et d'une buse formant anode (2) alimentées par un générateur (3) sous une tension dépendante de la distance séparant l'anode de la cathode, ainsi que de la nature des gaz utilisés qui peuvent être très variés, notamment argon (Ar), CO₂, N₂, H₂, CH₄, seuls ou en mélange. Les gaz
10 qui sortent de la buse anodique primaire sont appelés gaz plasma-gènes. Ces gaz sortent à grande vitesse sous forme d'un jet que nous appellerons de post-plasma car dans cette zone, on n'a pas de courant électrique directement injecté.

Si l'on dispose dans le post-plasma une électrode (4), on cons-
15 tate qu'elle prend un potentiel V_1 indiqué par un voltmètre (5), de l'ordre de 5 à 25 volts et ceci sur une distance de plusieurs centimètres à partir de l'extrémité de la buse (2).

Si l'on dispose une source de tension (6) dont on fait varier la tension V_2 lue sur le voltmètre (7), on observe sur l'ampèremètre (8)
20 le passage d'un courant I_2 important et variable selon la tension et la polarité.

La figure 2 représente un dispositif qu'on a utilisé pour déterminer les caractéristiques du post-plasma obtenu en utilisant comme charge gazeuse Ar + H₂, d'une part, et Ar + H₂ + CH₄, d'autre part.

25 Ce dispositif comporte une cathode (1) en tungstène d'un diamètre de 6 mm, une anode (2) avec une buse d'un diamètre de 4 mm, la distance de la cathode à l'anode étant de 35 mm. Une sonde en tungstène (9) d'un diamètre de 4 mm est placée à 25 mm de l'extrémité de l'anode. Le tungstène a été choisi pour ses propriétés thermiques
30 réfractaires.

La tension (VKA) et l'intensité (IKA) entre la cathode (1) et l'anode (2) ont été respectivement de 95 volts et de 150 ampères.

En disposant entre l'anode (2) et la sonde (9) une source de tension (6) et en faisant varier la tension V indiquée par le volt-
35 mètre (7) on fait varier l'intensité I du courant lue sur l'ampère-

mètre (8). On détermine ainsi l'intensité de saturation (IS). On appelle intensité de saturation l'intensité qui n'augmente plus lorsqu'on augmente la tension.

Sur la figure 3, les courbes 2a et 2b représentent les intensités du courant, (exprimées en mA pour la courbe 2a et en μ A pour la courbe 2b) obtenues en fonction de la tension en volt entre la cathode et l'anode. La courbe 2a correspond à un post-plasma riche en hydrogène (gaz plasmagène : Ar + H₂), tandis que la courbe 2b correspond à un post-plasma également riche en CH₄ (gaz plasmagène : Ar + H₂ + CH₄).

La courbe 2a correspond à un très fort courant électronique de saturation et il faut des tensions de plus de 60 volts pour extraire totalement les électrons. En présence de CH₄, la courbe 2b correspond à un courant très faible ne dépassant pas 15 microampères.

La figure 4 représente le courant obtenu en inversant la polarité de la tension, en collectant probablement des ions, mais le courant se sature avec des tensions de l'ordre de 30 volts et n'est que 1/2000-me du courant précédent.

La courbe 2a' correspond à un gaz riche en H₂ et l'intensité de saturation est de l'ordre de 40 à 45 microampères.

La courbe 2b' correspond à une atmosphère contenant H₂ et CH₄ et l'intensité de saturation ne dépasse pas 3 microampères.

Ces mesures et relevés ont été faits en atmosphère confinée, c'est-à-dire en l'absence totale d'oxygène qui aurait créé des réactions d'oxydation.

Ces mesures indiquent qu'on doit appliquer à la torche à plasma de préférence une tension positive par rapport à l'anode et que l'on pourra considérer le courant comme d'origine électronique, les électrons ayant une très forte mobilité par rapport aux ions.

Ces courbes montrent également qu'un post-plasma provenant de gaz fortement chargés initialement en CH₄ semble très fortement déionisé ou que la mobilité des charges est très faible. Ceci peut s'expliquer par la très forte réactivité des produits et radicaux issus de CH₄, qui tendent dans un premier temps à repasser à l'état neutre ou moléculaire stable, ou encore à absorber les électrons libres à forte mobilité.

Par ailleurs, on note que l'intensité de saturation (I_s) par tension positive avec un gaz riche en H_2 est de 90 mA, soit 90.000 μA , tandis que l'intensité de saturation pour un mélange de $H_2 + CH_4$ est d'environ 15 μA et on a le rapport :

$$I_s^+(H_2)/I_s^+(H_2+CH_4) = 6300^+$$

$I_s(H_2)$ et $I_s(H_2 + CH_4)$ désignant les intensités de saturation pour une charge gazeuse essentiellement chargée en hydrogène, respectivement pour une charge gazeuse fortement chargée en CH_4 .

En tension négative, ce rapport est de $\frac{45 \mu A}{3 \mu A} = 15^-$

D'autres expériences ont été réalisées avec le dispositif représenté par la figure 5.

Sur cette figure, une cathode (1) de 6 mm de diamètre est placée près d'une anode (2) comportant une buse de 4 mm de diamètre. Une anode tangentielle (9) de 16 mm de diamètre est placée à une distance de 43 mm de l'anode (2), séparée de 2 à 3 mm de l'arc primaire (10) qui se forme lorsqu'on établit une différence de potentiel de 240 volts entre l'anode tangentielle (9) et la cathode (1). L'intensité du courant entre l'anode (9) et la cathode (1) est de 130 ampères. En faisant passer des débits d'environ 90 Nl/minute à travers la buse de l'anode (2), l'arc primaire comporte une puissance d'environ 30 kW et un arc de retour (10R) est accroché à l'anode tangentielle (9). On constate à l'aide d'un voltmètre (11) que le post-arc est encore à une différence de potentiel de 24 volts par rapport à l'anode (9), à 200 mm de celle-ci.

Le schéma de principe de l'installation permettant la mise en oeuvre du procédé selon l'invention est représenté sur la figure 6.

Cette installation comprend essentiellement une torche à plasma (21) alimentée par un générateur électrique (22) fournissant une tension de V_{22} et une intensité I_{22} contrôlées par un moyen de réglage ou de limitation approprié.

La torche est alimentée à partir de bouteilles de gaz telles que 23(1) et 23(2), les débits relatifs étant réglés par des détendeurs 36 et mesurés par des débitmètres 32.

Les gaz plasmagènes provenant des bouteilles 23 sont injectés par la buse 30 dans la torche 21 pour générer l'arc, il passe ensuite

dans un système de mélange 25 où ils sont mélangés à des gaz additionnels réactifs introduits par la buse 34 et provenant de bouteilles telles que 24(1) et 24(2) dont les débits relatifs sont réglés par des détendeurs 37 et mesurés par des débitmètres 33.

5 Ce mélange gazeux passe dans une chambre de réaction 26 dans laquelle s'effectuent les décharges contrôlées grâce au générateur 40 qui fournit le courant déterminé par un moyen de réglage approprié et sous une tension V40 convenable entre l'anode buse de sortie 21A₁ et l'anode buse de transfert de sortie 26A₂. Pour des raisons de simplicité, la borne négative du générateur 40 est reliée à la cathode de la torche 21.

10 Les gaz réactifs ayant subi les décharges contrôlées traversent un arrête-flamme de sécurité 35, puis passent dans un réacteur d'utilisation approprié ou dans un système de trempe 27 à parois froides, refroidie sous double enveloppe où circule l'eau froide. Lorsque les parois sont très froides, la chambre 27 fait office de piège à carbone et du fait que les gaz rentrent par le bas et sortent par le haut, la suite y est retenue.

20 Les gaz sortants sont envoyés à travers un tube 42 à un filtre 28 qui retient les solides et les liquides encore présents.

La pression générale est réglée par une vanne 38.

25 Un distributeur 43 permet de prélever les gaz dans un ballon 29 préalablement évacué sous vide, puis balayé suffisamment longtemps avec les gaz de sortie pour que les gaz y soient analysés par un appareil de chromatographie en phase gazeuse 41.

Les gaz sortant sont évacués par le tuyau 39 vers un appareil de mesure ou vers une utilisation ultérieure, ou bien ils sont stockés.

Le carbone produit est recueilli et pesé de façon très précise.

30 Les tuyauteries d'alimentation sont munies de clapets anti-retour pour raison de sécurité. La tuyauterie de sortie de faible diamètre joue le rôle d'arrête-flamme éventuel.

La figure 7 représente le schéma comprenant la torche à plasma 21 constituée de la cathode 1, de l'anode 2, l'injection des gaz plasmagènes 30, l'injection des gaz réactifs 34 (34a, 34b), le système de mélange 25 et la chambre de décharge contrôlée 26 (jouant le rôle d'un arc partiellement transféré). Y sont représentés également les générateurs électriques 22 et 40.

La buse primaire de l'anode 2 a un diamètre de 4 mm. La distance entre la buse anode primaire et l'anode secondaire de la décharge contrôlée est de 20 mm. Le diamètre de la chambre de réaction entre les deux anodes est de l'ordre de 50 mm. Le diamètre de l'anode de la
5 décharge contrôlée 26A est d'environ 5 mm.

Les buses d'injection ont des diamètres compris entre 10 et 20 mm, et de très petits entrefers ou trous inférieurs à 0,5 mm pour injection à vitesse rapide des gaz réactifs dans la zone de mélange
25.

10 La figure 8 indique les caractéristiques électriques des décharges contrôlées dans la zone post-arc primaire pour divers gaz ou mélange de gaz plasmagènes.

En l'absence de courant, c'est-à-dire anode de la décharge contrôlée flottante électriquement, celle-ci prend un potentiel
15 flottant de l'ordre de -9 à -10 V par rapport à la buse de la torche à plasma.

En Argon pur, on voit qu'un courant important de l'ordre de 80 à 95 A peut circuler avec de très faibles tensions anode torche-anode secondaire.

20 Dans ces conditions on récupère de l'énergie électrique du post-plasma.

Si l'on augmente l'intensité du courant injectée dans le post-plasma, on constate une variation de tension entre les deux anodes qui devient positive, c'est-à-dire que l'on injecte alors de l'énergie dans la décharge contrôlée.
25

Avec de l'Argon pur, cette tension est très faible et de l'ordre de 10 V. Avec du CO₂ pur (en plus de Ar), on a une augmentation de tension jusqu'à 30 V qui reste quasi-constante pour redescendre ensuite si l'on augmente l'intensité.

30 Dès que l'on injecte des gaz pouvant réagir, on constate une forte augmentation de tension.

Le palier est de l'ordre de 85 à 90 V pour l'injection du mélange 4 CH₄ + O₂ et de 140 V pour l'injection du mélange 2 CH₄ + CO₂.
35

Ce n'est que pour de fortes intensités que l'on retrouve une caractéristique négative, la tension diminuant alors que l'intensité du courant augmente, ce qui montre que l'on se rapproche du régime d'arc.

- 5 Dans la zone de décharge contrôlée, on constate que l'on peut fixer la puissance injectée de manière contrôlée en fixant l'intensité injectée dans la zone post-plasma sous une tension, qui elle, dépend de la nature des gaz en réaction.

- 10 Les deux rectangles indiquent des zones de stabilité précaire (ZSP). La possibilité de maîtriser finement l'énergie injectée dans le milieu réactif du post-plasma, ainsi mise en évidence, constitue une des caractéristiques de l'invention. Elle permet de piloter des réactions selon des critères énergétiques parfaitement définis.

- 15 Les exemples ci-après illustrent l'invention. Ils montrent la possibilité de conduire des réactions utiles, en agissant à la fois sur la puissance appliquée dans les décharges contrôlées et le dosage des réactifs.

Le tableau I résume les exemples 1 à 5.

- 20 Ce tableau est divisé horizontalement en cinq parties. La première partie indique la nature et le débit du gaz plasmagène ainsi que la tension en volts et l'intensité du courant en ampères circulant dans la torche à plasma 21, ainsi que la puissance en kW.

- 25 La deuxième partie du tableau indique la nature des gaz réactifs injectés en décharge contrôlée ainsi que la tension en volts, l'intensité en ampères et la puissance en kW des décharges contrôlées.

La troisième partie indique le pourcentage de CH₄ transformé en carbone, récupéré dans le réacteur, d'une part, et dans le filtre, d'autre part.

- 30 La quatrième partie indique le résultat de l'analyse des gaz de sortie et leur composition en volume.

La deuxième partie indique la pression en bars.

Dans tous les exemples de 1 à 5, on a utilisé comme gaz plasmagène de l'argon.

Exemple 1

L'anode de sortie de la chambre de post-décharge n'est pas reliée à l'alimentation électrique, la tension est flottante et le courant pratiquement nul.

5 On injecte comme gaz réactif du CH₄ pur.

On constate dans les gaz de sortie de faibles teneurs de C₂+, une teneur d'hydrogène relativement faible et une forte teneur de CH₄.

Par conséquent, le taux de conversion de CH₄ est faible.

10 Exemple 2

L'anode de sortie de la chambre de post-décharge toujours non reliée à l'alimentation électrique, tension flottante, courant pratiquement nul.

Comme gaz réactif en plus de CH₄, on injecte de l'oxygène,
15 environ 25% d'oxygène en volume par rapport au CH₄.

On a toujours approximativement la même quantité d'acétylène que précédemment, mais la teneur en CH₄ non transformée en plus faible.

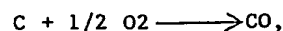
Le CH₄ a été partiellement converti en CO doublant sensiblement la production d'hydrogène. On constate que la teneur en CO₂ est
20 d'environ 1/10 de la teneur en CO. De plus, le rapport H₂/CO est d'environ 2.

Exemple 3

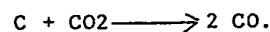
Le gaz réactif est constitué par CH₄. On applique une forte décharge dans le post-plasma (puissance 5,18 Kw). On produit environ
25 45% de carbone à partir du CH₄. La quantité d'hydrogène produite est triplée par rapport à l'exemple 1.

On applique dans cet exemple environ 22,8 Kw/heure/kg de CH₄ afin de dépasser fortement le seuil d'apparition du carbone.

Les exemples suivants 4 et 5 montrent qu'on peut faire dis-
30 paraître le carbone précédemment formé, soit au moyen de l'oxygène, selon la réaction :



soit avec CO₂, selon la réaction :



Exemple 4

Cet exemple montre l'oxydation ménagée du carbone à l'oxygène pur, en atmosphère sous-oxydante.

On injecte environ 25% d'oxygène par rapport au CH₄. Le carbone produit passe de 45 à 3,7% de CH₄, sans production de CO₂.

La production d'hydrogène et d'acétylène est peu changée par rapport à l'exemple 3.

Tout se passe comme si on oxydait le carbone de l'exemple 3 en CO.

10 Exemple 5

On transforme le carbone en CO par injection de CO₂.

Dans l'exemple 3, on a obtenu 45% de carbone à partir de CH₄.

En adoptant une proportion CO₂/CH₄ = 45/100, on constate que le carbone est transformé en CO.

15 L'acétylène et l'hydrogène produits ont peu varié par rapport à l'exemple 3. Par contre, la teneur en CO est beaucoup plus élevée.

L'analyse de C, H, O, N des suies conduit aux formules brutes ci-dessous :

| | | |
|----|---|--------------------------------------|
| 20 | suies réacteur sans CO ₂ | $C_1 H_{0,012} O_{0,0023} N_{0,0}$ |
| | suies réacteur avec $\frac{CO_2}{CH_4} = 0,3$ | $C_1 H_{0,008} O_{0,046} N_{0,0004}$ |
| | suie filtre avec CO ₂ = 0,3 | $C_1 H_{0,13} O_{0,015} N_{0,0007}$ |

On peut interpréter les très faibles traces d'azote comme l'absorption au contact des suies à l'air après sortie du réacteur.

25 On remarque que dans tous les cas, la teneur en hydrogène et oxygène sont très faibles, tout particulièrement dans le réacteur.

Malgré l'injection d'oxygène ou de CO₂ en milieu riche en hydrogène, on ne détecte pas de façon manifeste beaucoup d'eau (H₂O). Celle-ci est détectée sous forme négligeable pondéralement sur les parois très froides, sous forme de buée. (Mesure faite par absorption et pesée différentielle sur papier buvard).

30 En résumé, cette série d'exemples indique clairement que l'on a :

- la possibilité d'améliorer le taux de conversion du CH₄ par décharges contrôlées ;

- la possibilité d'améliorer à faible puissance (cellule même flottante) la conversion du CH₄ par oxydation avec O₂ ;
 - la possibilité de supprimer le carbone par oxydation, soit à l'oxygène pur, soit au CO₂, et ceci même pour des puissances spécifiques appliquées très fortes, si on désire par ailleurs des températures des gaz de sortie très élevées ;
 - non oxydation massive d'hydrogène en H₂O.
- Grâce à la souplesse des décharges contrôlées dans le post-plasma, on peut accepter de nombreuses contraintes de production de gaz réactifs.

Exemples 6-11

- Ces exemples montrent que l'on peut à partir de CO₂ et CH₄ :
- soit convertir sélectivement et progressivement du carbone en CO ;
 - soit régler un rapport C²⁺/CO à une valeur de 1 par exemple et à toutes fins de préparation de mélanges réactifs pour réactions ultérieures.

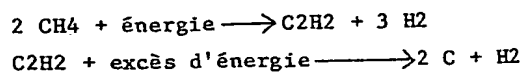
Dans ces exemples, on a appliqué une puissance totale de l'ordre de 22 KWH/kg et on a fait varier progressivement le rapport CO₂/CH₄. Les résultats chiffrés sont résumés sur le tableau II et visualisés graphiquement sur la figure 9.

On voit que la teneur en C et CO est réglée par le rapport CO₂/CH₄ d'entrée, que les C²⁺ varient peu et que si on désire CO/C²⁺ = 1, il suffit d'avoir CO₂/CH₄ = environ 26/100.

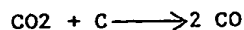
Le carbone total diminue sensiblement proportionnellement avec le CO₂ introduit, alors que les autres constituants formés restent quasi stables :

- C²⁺ : sensiblement 45 à 50% du CH₄ entré ;
- H₂ : environ 160% du CH₄ entré.

Ceci suggère que les réactions ont été globalement :



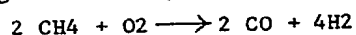
Réaction du CO₂ sur C :



Ces exemples montrent qu'on peut conduire des réactions de manière sélective en influant à la fois sur l'énergie injectée et la composition des réactifs.

Production de gaz synthèse à partir de CH₄

5 L'exemple 2 ci-dessus (tableau I) montre qu'en introduisant une quantité d'oxygène limitée, tout se passe comme suit :



En effet, on a $\text{H}_2/\text{CO} = 20/9,1 \approx 2$ (voir tableau I).

10 La quantité de CO₂ est très faible malgré la faible énergie injectée. L'oxygène injecté a quasiment totalement été consommé, mais étant insuffisant, le CH₄ n'a pas été totalement converti.

L'exemple 4 montre que l'on peut pousser la conversion de CH₄ en augmentant l'énergie de la décharge contrôlée, mais faute d'oxygène suffisant, on produit de l'acétylène.

15 Ceci montre que l'objectif 2 mole H₂ pour 1 mole CO peut être obtenu pour un réglage de puissance intermédiaire et un rapport d'alimentation O₂/CH₄ de l'ordre de 0.5.

20 On voit donc que l'on peut à partir de CH₄, avec oxydation ménagée et grâce aux décharges contrôlées, produire directement un gaz de synthèse CO + 2 H₂ (sans avoir recours à des correctifs impératifs et injection de CO₂ comme dans les procédés connus).

Les exemples 10 et 11 montrent qu'on peut obtenir pour 1 mole de CH₄ entré et en utilisant comme oxydant du CO₂, les constituants suivants :

| | Exemple 10 | Exemple 11 |
|----------------|---|----------------------------|
| 25 | mole | mole |
| C2+ | 0,47 | 0,45 |
| CO | 0,78 | 0,99 |
| H ₂ | 1,75 | 1,59 |
| 30 | soit | |
| | $\frac{\text{H}_2}{\text{CO}} = \frac{1,75}{0,78} = 2,24$ | $\frac{1,59}{0,99} = 1,60$ |
| | Avec $\frac{\text{CO}_2}{\text{CH}_4} = 40,8\%$. | |

35 Ces exemples montrent qu'on peut obtenir le rapport H₂/CO = 2 en présence de C2+ par un réglage intermédiaire de puissance et par oxydation au moyen de CO₂ au lieu de O₂, mais que la puissance électrique nécessaire est plus importante.

Ces exemples montrent également que le procédé selon l'invention permet de tenir compte aussi bien de considérations techniques que de considérations économiques et se prête à des combinaisons variées.

Elimination des suies et décrassage doux des tuyères et réacteurs

5

On sait que l'optimum économique de production de C_2H_2 à partir de CH_4 se fait avec une consommation de 8 à 10 kwh par kg de C_2H_2 et à un taux de conversion du CH_4 de 70%, mais que l'on doit tolérer 6 à 10% de suies qui sont à éliminer, car ce sont des solides.

10

L'injection de CO_2 selon les exemples 6 à 11 permet de transformer ces suies en CO et obtenir un gaz au lieu d'un solide, ce qui est très souvent avantageux.

On a remarqué, par ailleurs, que les suies avaient tendance à se déposer à la sortie de la tuyère d'anode de la décharge contrôlée à forte puissance et même à l'entrée de cette tuyère à faible puissance surtout en l'absence ou avec un débit insuffisant des oxydants.

Si, pour certaines raisons, on est obligé de travailler dans ces conditions, ou si accidentellement on s'est placé dans ces conditions défavorables, il y a de fortes accumulations de coke et suie dans la région de la tuyère qui l'obstrue et fait en particulier monter les pressions.

Exemple 12

Dans cet exemple, on a volontairement travaillé dans des conditions défavorables, à une pression absolue de 1,8 bars, cette pression étant montée à 3 bars absolu, par suite de l'obstruction des tuyères.

On a pu vérifier qu'en injectant du CO_2 et en coupant de préférence l'injection de CH_4 , et avec des décharges contrôlées de forte puissance, on revenait rapidement à la pression d'origine. Ceci prouve que par injection de CO_2 , on a désobstrué les tuyères sans qu'il soit nécessaire d'arrêter l'installation.

L'emploi du CO_2 évite les surchauffes locales, et permet un décrassage très doux et parfaitement contrôlé, ce qui présente des avantages techniques très appréciables.

35

Exemple 13

Cet exemple montre la possibilité de travailler avec un rapport O_2/CH_4 variable.

On sait que la combustion laminaire de CH_4 avec un fort défaut
5 d'oxygène conduit à la formation de suie.

En régime très turbulent, il est impossible de maintenir la combustion avec un très faible apport d'oxygène, car il y a extinction de la flamme qui devient trop froide.

En milieu très étendu, on sait que les mélanges O_2/CH_4 présentent un grand danger d'explosion.
10

Cet exemple montre que l'emploi de décharge contrôlée permet de supprimer le danger d'explosion.

Pour le montrer, on a varié continuellement le rapport O_2/CH_4 à des puissances de décharge moyennes de 0 à 0,5 kw sans rencontrer la
15 moindre difficulté.

On remarque cependant qu'à très faible puissance spécifique, on peut avec le mélange O_2/CH_4 rencontrer des zones de stabilité électrique précaires, fonction de la nature de l'alimentation électrique et du dispositif de stabilisation régularisant le courant (ceci a été
20 observé à une tension élevée de 600 V).

Ces derniers problèmes n'ont pas été observés avec le CO_2 .

Ceci montre clairement que l'on pourra avoir recours à des mélanges de gaz CO_2/O_2 dans certains cas particuliers, ou avoir à faire appel à des dispositifs de stabilisation et de lissage convenablement dimensionnés et particulièrement efficaces.
25

T A B L E A U I

| E X E M P L E S | | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | |
|--|----------------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|
| Gaz torche ou plasmagène | | 1/mn | %vol | 1/mn | %vol | 1/mn | %vol | 1/mn | %vol | 1/mn | %vol |
| Nature débit | | 10 | 56 | 12 | 54 | 12 | 54 | 11 | 52 | 13 | 48 |
| Ar | | | | | | | | | | | |
| CO2 | | | | | | | | | | | |
| H2 | | | | | | | | | | | |
| CH4 | | | | | | | | | | | |
| Tension | V _K | | | 22 | | 23 | | 20 | | 23,5 | |
| Intensité | I _K | | | 100 | | 132 | | 175 | | 150 | |
| Puissance | KW | 2 | | 2,2 | | 3,04 | | 3,5 | | 3,56 | |
| Gaz réactif injecté en décharge contrôlée | | | | | | | | | | | |
| CH4 | | 8 | 44 | 8,1 | 36,5 | 8,4 | 37,8 | 8,1 | 38 | 10 | 36 |
| CO2 | | | | | | | | | | 4,5 | 16 |
| O2 | | | | 2,1 | 9,5 | | | 2,1 | 10 | | |
| Tension | V _A | 0 | | 0 | | 55 | | 76 | | | |
| Intensité | I _A | Acc | | Acc | | 107 | | 75 | | | |
| Puissance | KW | 0 | | 0 | | 5,18 | | 5,7 | | 6,6 | |
| Carbone réacteur) % de CH4 | | moyen | | E | | 42,2 | | 3,1 | | E | |
| Carbone filtre) | | E | | E | | 3,3 | | 0,6 | | E | |
| Gaz de sortie | | | | | | | | | | | |
| Analyse % volume | | | | | | | | | | | |
| Ar | | | | 50,78 | | | | 48,4 | | | |
| O2 | | | | | | | | | | | |
| CH4 | | 26,86 | | 16,43 | | 3,17 | | 0,24 | | 0,87 | |
| CO | | | | 9,10 | | | | 12,13 | | 18,76 | |
| CO2 | | | | 0,94 | | | | | | 0,40 | |
| H2 | | 9,82 | | 20,01 | | 33,3 | | 34,5 | | 31 | |
| C2H2 | | 1,98 | | 1,88 | | 3,76 | | 3,13 | | 3,31 | |
| C2H4 | | 0,233 | | 0,42 | | 0,82 | | 0,66 | | 0,67 | |
| C2H6 | | 0,780 | | 0,38 | | 0,017 | | | | | |
| C3H6 | | 0,015 | | 0,03 | | 0,016 | | | | | |
| C3H8 | | 0,055 | | | | | | | | | |
| C4+ | | | | | | | | | | | |
| | | | | 99,97 | | | | 99,06 | | | |
| Pression bars | | 1,4 | | 1,8 | | 1,6 | | 1,3 | | 2,0 | |

NOTA : E = quantité négligeable
pondéralement.

Acc = en court-circuit (intensité non mesurable)

T A B L E A U II

2593493

Puissance arc primaire = 3.1 kW
 Puissance décharge contrôlée = 5.5 kW
 Puissance moyenne spécifique appliquée par kg de CH₄ : 22 kWh/kg

| E X E M P L E S | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|---|------|------|------|------|------|------|
| $\frac{CO_2}{CH_4}$ | 0.0 | 9.3 | 17.5 | 26.5 | 40.8 | 52.1 |
| Puissance totale en kW | 8.22 | 8.16 | 8.78 | 8.09 | 9.5 | 9.62 |
| Pression (bar) | 1.6 | 1.8 | 1.8 | 1.6 | 1.8 | 2 |
| COMPOSITION GAZ DE SORTIE en moles % du CH ₄ entré | | | | | | |
| CH ₄ % | 15 | 9 | 4.2 | 2.0 | 1.3 | 4.6 |
| gaz C ₂ +% | 41 | 45 | 50 | 52 | 47 | 45 |
| CO % | 0.0 | 18 | 34 | 50 | 78 | 99 |
| carbone % | 45 | 38 | 26 | 18 | 8 | E |
| CO ₂ | 0.0 | 0.3 | 0.5 | 1.5 | 1.8 | 2.1 |
| Rapport $\frac{H_2}{CH_4 \text{ entré, en mole}}$ | 1.43 | 1.69 | 1.61 | 1.72 | 1.75 | 1.59 |
| Rapport $\frac{C_2H_2}{CH_4 \text{ entré en mole}}$ | 0.22 | 0.18 | 0.22 | 0.17 | 0.14 | 0.20 |

NOTA : E = quantité négligeable pondéralement.

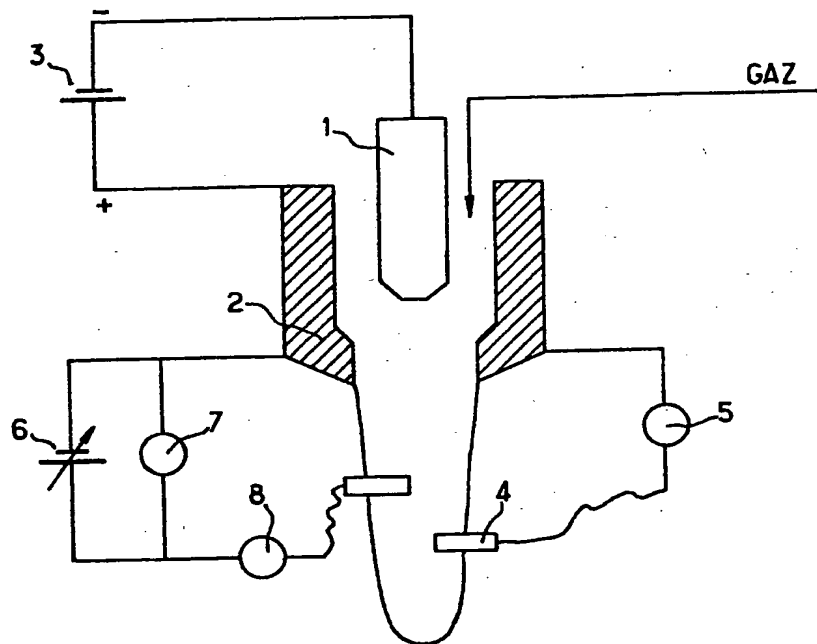
REVENDEICATIONS

1. Procédé de production de gaz réactifs riches en hydrogène et en oxyde de carbone, à des températures et pressions favorables pour des réactions ultérieures, à partir de gaz naturels ou d'hydrocarbures légers, en évitant ou en minimisant la production gênante de carbone sous forme de suies ou de coke, caractérisé par le fait que les réactions chimiques sont mises en oeuvre sans danger d'explosion, dans un milieu ionisé d'un post-arc électrique.
2. Procédé de production de gaz réactifs riches en hydrogène et en oxyde de carbone, à des températures et pressions favorables pour des réactions ultérieures, à partir de gaz naturels ou d'hydrocarbures légers, en évitant ou en minimisant la production gênante de carbone sous forme de suies ou de coke, caractérisé par le fait que l'énergie nécessaire aux réactions chimiques mises en oeuvre est fournie par des décharges électriques contrôlées dans un post-arc électrique ensemencé par un arc primaire.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait qu'on transforme une partie de CH_4 en CO et H_2 par injection d'oxygène dans le post-arc électrique.
4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que le carbone formé sous l'effet de décharge de grande puissance est oxydé en CO par injection d'oxygène dans la décharge contrôlée.
5. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que le carbone formé sous l'effet de décharges de grande puissance est transformé en CO par injection de CO_2 dans la décharge contrôlée.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait qu'on part de CH_4 et que la proportion de CO_2 injectée par rapport au CH_4 de départ détermine le pourcentage de carbone et de CO , les proportions relatives de C_2^+ et de H_2 variant relativement peu.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que la quantité de CO exprimée en mole % augmente pratiquement linéairement avec l'augmentation du rapport molaire CO_2/CH_4 .

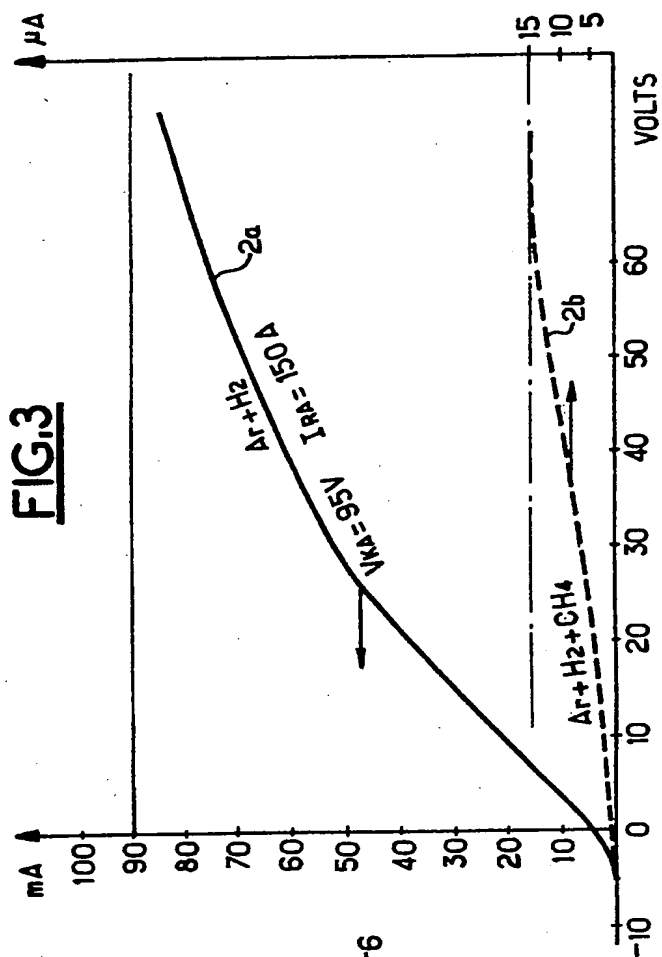
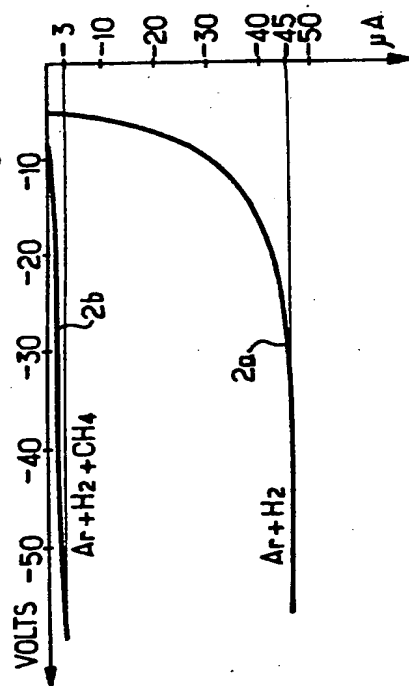
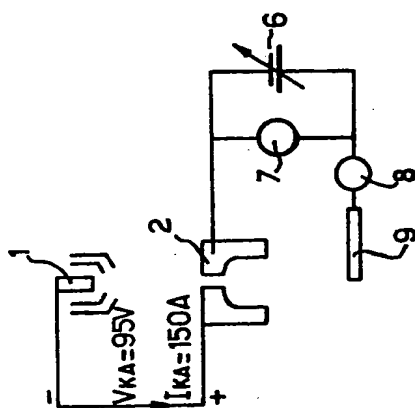
8. Procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé par le fait que la quantité de H_2 exprimée en rapport molaire, formée à partir de 1 mole de CH_4 , varie d'environ 1,48 à environ 1,75.

5 9. Procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé par le fait que la quantité de C_2H_2 exprimée en mole % formée à partir de 100 moles de CH_4 varie d'environ 14 à environ 22 moles.

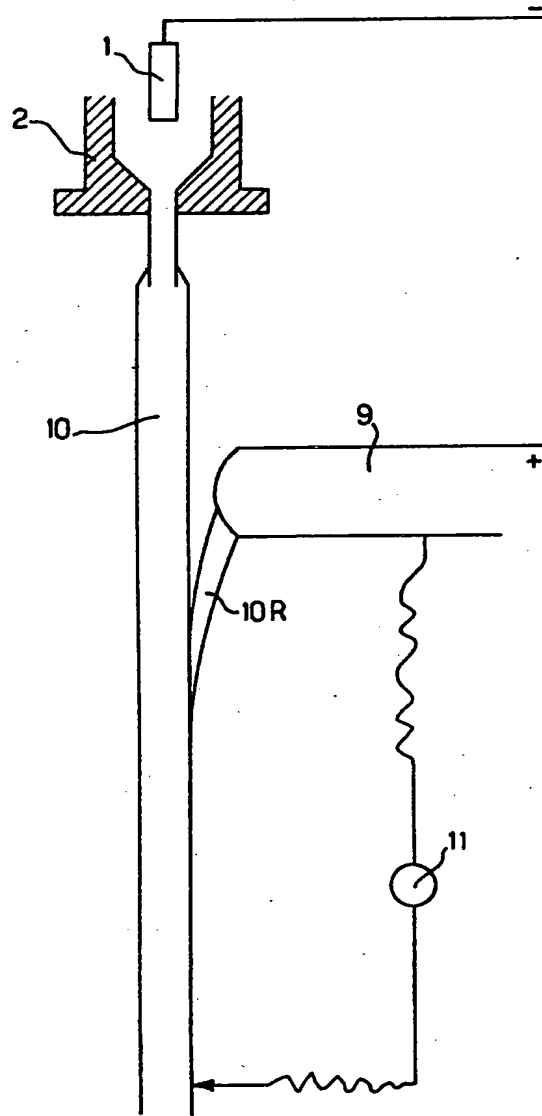
10 10. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait qu'on part de CH_4 et qu'on oxyde en CO , par un mélange de O_2 et de CO_2 , le carbone formé sous l'effet d'une grande intensité de décharge.

FIG.1

2/7

**FIG.2**

3/7

FIG.5

4/7

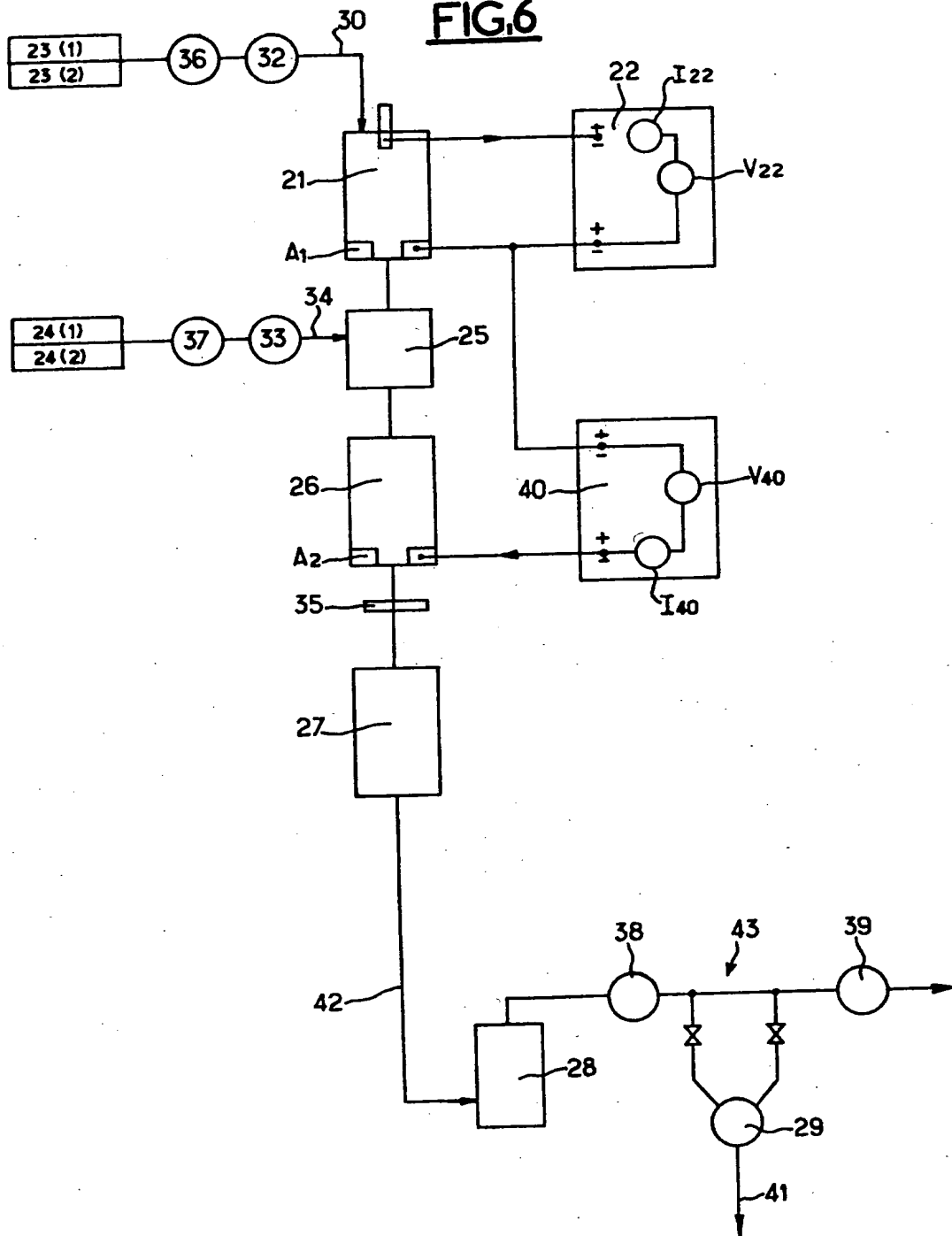
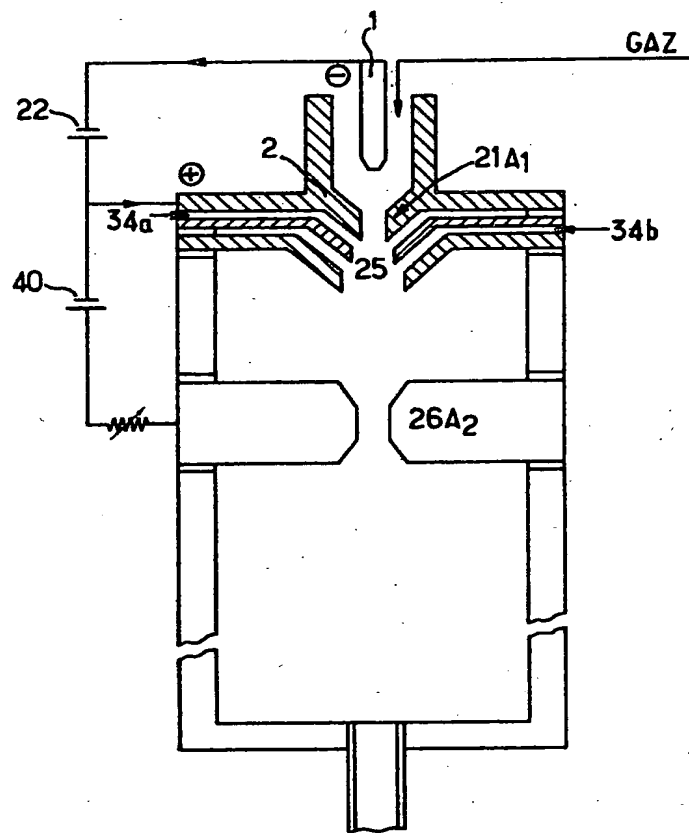
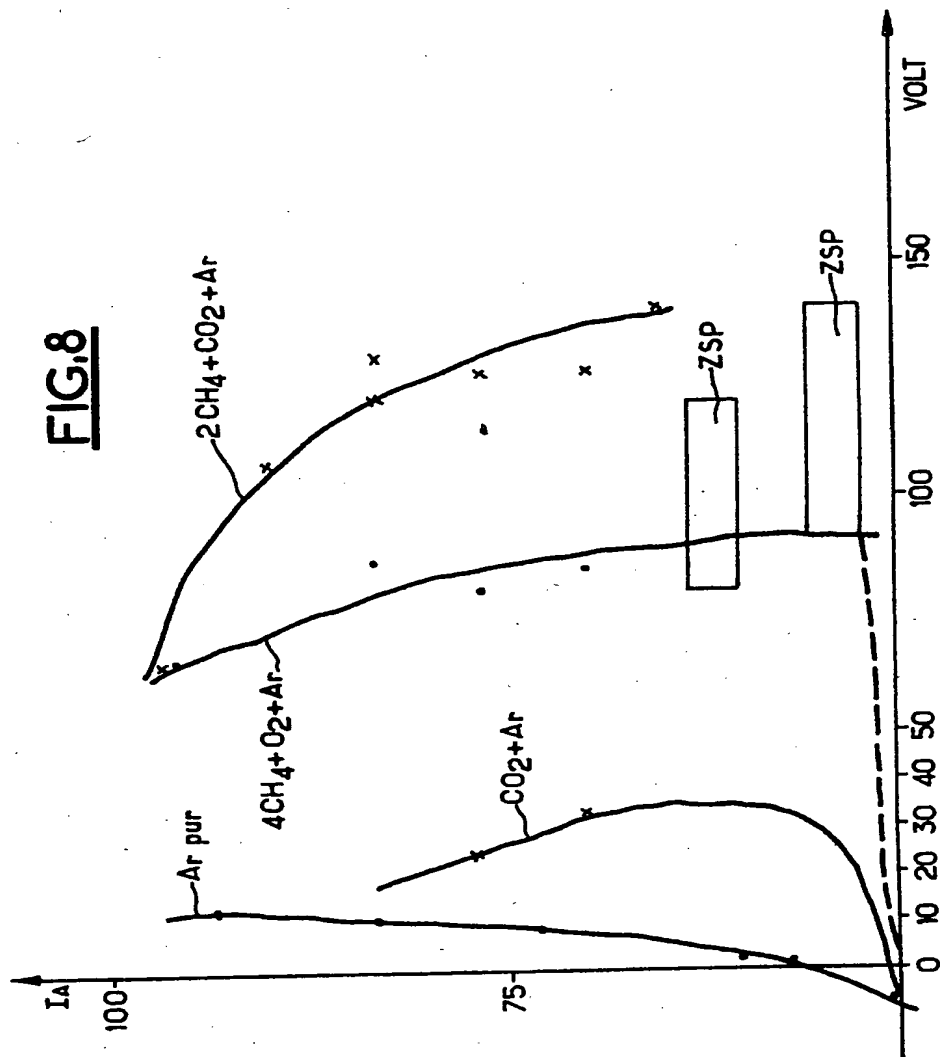
FIG. 6

FIG.7



7/7

